

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005320

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-091137  
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 1 1 3 7

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 0 9 1 1 3 7  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 東レ株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	61A28890-A
【提出日】	平成16年 3月26日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	D01F 2/28 D01F 2/30 B01D 39/16 D04H 3/00
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県三島市4845番地東レ株式会社三島工場内
【氏名】	宝田 博美
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県三島市4845番地東レ株式会社三島工場内
【氏名】	阿満 証子
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県三島市4845番地東レ株式会社三島工場内
【氏名】	荒西 義高
【特許出願人】	
【識別番号】	000003159
【氏名又は名称】	東レ株式会社
【代表者】	榊原 定征
【電話番号】	077-533-8172
【国等の委託研究の成果に係る記載事項】	平成15年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「基盤技術研究促進事業（民間基盤技術研究支援制度）／溶融紡糸により得られる天然物由来新規繊維の研究」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005186
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

セルロース混合エステルからなる平均直径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の繊維であって、ガラス転移点 $T_g$ が $160^\circ\text{C}$ 以上で $1.0 \sim 4 \text{ cN/dtex}$ の乾燥強度を有し、繊維内部に空孔がなく実質的に均一な構造を有することを特徴とするセルロース混合エステル繊維。

【請求項 2】

可塑剤として下記一般式(1)で示されるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレン-プロピレン)グリコールおよびエチレンオキサイド付加物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を $5 \sim 20$ 重量%含有してなるセルロース混合エステル組成物を、溶融紡糸により平均直径 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の繊維となした後、水系処理により該可塑剤を繊維から除去することを特徴とするセルロース混合エステル繊維の製造方法。



(式中、R1とR2は、H、アルキル基およびアシル基からなる群から選ばれた同一または異なる基を表す。nとmは、0以上100以下の整数であり、次式 $4 \leq n+m \leq 100$ を満足する。／はランダム共重合またはブロック共重合した構造であることを示すが、nまたはmが0の場合にはホモポリマーを示す。Eは $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ を表し、Pは $\text{CH} - \text{CH}_3 - \text{CH}_2$ を表す。)

【請求項 3】

可塑剤を除去した後の繊維のガラス転移点 $T_g$ が、可塑剤除去前に比べて $60^\circ\text{C}$ 以上高くなることを特徴とする請求項2記載のセルロース混合エステル繊維の製造方法。

【請求項 4】

可塑剤を除去した後の乾燥強度が、可塑剤除去前に比べて $0.2 \text{ cN/dtex}$ 以上大きくなることを特徴とする請求項2または3記載のセルロース混合エステル繊維の製造方法。

【請求項 5】

5分以内の水系処理によって、繊維中の可塑剤含有量の70%以上を除去することを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載のセルロース混合エステル繊維の製造方法。

【請求項 6】

繊維を繊維構造物に形成した後、水系処理により可塑剤を除去することを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載のセルロース混合エステル繊維の製造方法。

【請求項 7】

精練剤を含有しない水系の処理液により可塑剤を除去した後に、精練剤を含有する処理液により処理を行うことを特徴とする請求項2～6のいずれかに記載のセルロース混合エステル繊維の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セルロース混合エステル繊維およびその製造方法

【技術分野】

【０００１】

本発明は、汎用的なセルロース混合エステル繊維およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

セルロースおよびセルロースエステル、セルロースエーテル等のセルロース誘導体は、地球上で最も大量に生産されるバイオマス系材料として、また、環境中にて生分解可能な材料として、昨今、大きな注目を集めつつある。現在、商業的に利用されているセルロースエステルの代表例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートおよびセルロースアセテートフタレート等が挙げられ、これらはプラスチック、フィルターおよび塗料など幅広い分野に利用されている。

【０００３】

セルロースの繊維としての利用に関しては、自然界中で産生する綿や麻などの短繊維をそのまま紡績して使用することが古くから行われてきた。短繊維ではなく、フィラメント材料を得る手段としては、レーヨンのように、セルロースを二硫化炭素等の特殊な溶媒系で溶解させる湿式紡糸法や、セルロースアセテートのようにセルロースを誘導体化して、塩化メチレンやアセトン等の有機溶媒に溶解させた後、この溶媒を蒸発させながら紡糸する乾式紡糸法の他に、セルロースアセテートにポリエチレングリコールのような水溶性可塑剤を多量に配合して溶融紡糸を行い、濾過薄膜として利用される中空糸用の繊維を製造する手段が開示されている（特許文献１参照）。しかしながら、この後者の方法では、紡糸の際の断糸率が高く、低い紡糸ドラフトでないと溶融紡糸は困難であるため、通常衣料に用いられるような繊度の繊維は得られず、また、一般に濾過膜用中空糸に用いるような太繊度の糸であれば、その用途に用いる分には問題はないが、糸強度が極めて低いために、細繊度と強度が要求される衣料などの一般分野に用いることは極めて困難である。

【０００４】

濾過用中空糸に用いられるアセテートに２０％以上の多量の可塑剤を添加して得られる糸は、その後、水処理やアルカリ処理により微多孔を生じさせる。しかしながら、多数の微多孔はさらに繊維の強度を低下させる上に、擦れによる白化や堅牢度低下を生じやすいため、その点でも衣料などの汎用繊維として用いることは不可能であった。

【０００５】

また、紡糸方法としてメルトブローを用いることにより、溶融紡糸よりは少ない可塑剤量で細繊度の紡糸が可能であることが開示されている（特許文献２参照）。しかしながら、メルトブローで得られる繊維は不織布としては用いられるが、織物や編物に成形することは出来ないため、用途が非常に限られるものであった。

【０００６】

また、これまでに本発明者らが検討した結果によれば、セルロースアセテートより熱流動性に優れたセルロース混合エステルを用いて、このポリマーと相溶性が良い可塑剤を特定割合で混練して用いると、セルロースアセテートよりは溶融紡糸性が高いため、一般的に用いられるような細繊度の糸を均一に生産性良く得られることがわかっている。

【０００７】

しかしながらその一方で、可塑剤の入ったポリマーは、ガラス転移点 $T_g$ が低いために、物性的には日常衣料に用いるには耐熱温度が低く、アイロン等で容易に融着を起こしやすく、また、強度もやや弱いのが現状であった。

【０００８】

したがって、バイオマス系材料であるセルロースを原料として、環境に有害な溶剤を用いない溶融紡糸法を用いて、一般衣料をはじめ広い分野で用いることの出来る耐熱性と糸物性の良好な繊維を容易に得ることは難しい状況であった。

【特許文献1】特開昭51-70316号公報

【特許文献2】特表平11-506175号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、上記のような問題点を克服し、耐熱性に優れかつ強度が改善された、衣料用にも適したセルロース混合エステル繊維およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は上述した課題を解決せんとするものであり、本発明のセルロース混合エステル繊維は、セルロース混合エステルからなる平均直径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の繊維であって、ガラス転移点 $T_g$ が $160^\circ\text{C}$ 以上で $1.0 \sim 4 \text{ cN/dtex}$ の乾燥強度を有し、繊維内部に空孔がなく実質的に均一な構造を有することを特徴とするセルロース混合エステル繊維である。

【0011】

また、本発明のセルロース混合エステル繊維の製造方法は、可塑剤として下記一般式(1)で示されるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレン-プロピレン)グリコールおよびエチレンオキサイド付加物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を $5 \sim 20$ 重量%含有してなるセルロース混合エステル組成物を、溶融紡糸により平均直径 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の繊維となした後、水系処理により該可塑剤を繊維から除去することを特徴とするセルロース混合エステル繊維の製造方法である。

【0012】



(式中、R1とR2は、H、アルキル基およびアシル基からなる群から選ばれた同一または異なる基を表す。nとmは、0以上100以下の整数であり、次式 $4 \leq n+m \leq 100$ を満足する。／はランダム共重合またはブロック共重合した構造であることを示すが、nまたはmが0の場合にはホモポリマーを示す。Eは $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ を表し、Pは $\text{CH} - \text{CH}_3 - \text{CH}_2$ を表す。)

また、本発明のセルロース混合エステル繊維の製造方法においては、可塑剤を除去した後の繊維のガラス転移点 $T_g$ が可塑剤除去前に比べて $60^\circ\text{C}$ 以上高くなること、可塑剤を除去した後の乾燥強度が可塑剤除去前に比べて $0.2 \text{ cN/dtex}$ 以上大きくなること、5分以内の水系処理によって繊維中の可塑剤含有量の70%以上を除去すること、繊維を繊維構造物に形成した後、水系処理により可塑剤を除去すること、および、精練剤を含有しない水系の処理液により可塑剤を除去した後に、精練剤を含有する処理液により処理を行うことが、好ましい態様として含まれている。

【発明の効果】

【0013】

本発明により、バイオマス系材料であるセルロースを原料とするセルロース混合エステルを主成分とする耐熱性を有する繊維が得られる。可塑剤が除去されたセルロース混合エステル繊維は、溶融紡糸により得られるにもかかわらず、耐熱性が良好となり、さらに強度も向上することから、てかりや融着を起こさず、良好な光沢や発色性、吸放湿性などを併せ持つことが出来る。これにより、セルロース由来繊維を、環境に悪影響を与えない製法で、衣料用途を含め繊維全般に好適に用いることが出来る。

【0014】

また、本発明で得られるセルロース混合エステル繊維は、耐熱性を有するため汎用に用いることが出来、光沢と鮮明性を活かしたファッション衣料分野や、生分解性を活かした分野、すなわち、農業用資材、林業用資材、水産資材、土木資材等産業用繊維や、衛生資材、日用品などとしても好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

本発明の繊維は、バイオマス系材料であるセルロースを原料とするセルロース混合エステルを主成分とするものである。本発明におけるセルロース混合エステルとは、セルロースを構成するグルコース単位に3個存在する水酸基が、2種類以上のアシル基によってエステル化されているものを言う。

#### 【0016】

本発明で採用しうる具体的なセルロース混合エステルの例としては、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートカプロネート、セルロースアセテートカプリレート、セルロースアセテートラウレート、セルロースアセテートバルミテート、セルロースアセテートステアレート、セルロースアセテートオレート、セルロースアセテートフタレート、セルロースプロピオネートブチレートなどがあげられる。中でも、製造が容易なことおよび耐熱性が優れていることから、本発明のセルロース混合エステルとしては、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレートから選ばれる少なくとも1種であることが好適に採用できる。

#### 【0017】

本発明において用いられるセルロース混合エステルの製造方法に関しては、従来公知の方法にて行えばよく、特に限定されない。

#### 【0018】

アセチル基と、プロピオニル基あるいはブチリル基による、水酸基の全置換度  $DS_{al}$  は、グルコース単位あたり1.5～3.0であることが好ましい。全置換度が1.5以上であれば、可塑剤の添加によって熱可塑成形が容易となる。全置換度はより好ましくは2.5～2.9であり、最も好ましくは2.6～2.8の範囲である。

#### 【0019】

また、置換基の比率は、特に限定されるものではないが、後述の可塑剤の相溶性と得られる繊維の強度・耐熱性の点から、全置換基量に対してアセチル基置換度  $DS_{ac}$  の比率が、 $0.5 < (DS_{ac} / (DS_{al})) < 0.9$  の範囲であることが好ましい。

#### 【0020】

本発明は、下記一般式(1)で表されるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレンープロピレン)グリコールおよびエチレンオキサイド付加物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を可塑剤として用いる。

#### 【0021】



(式中、R1とR2は、H、アルキル基およびアシル基からなる群から選ばれた同一または異なる基を表す。nとmは、0以上100以下の整数であり、次式  $4 \leq n+m \leq 100$  を満足する。／はランダム共重合またはブロック共重合した構造であることを示すが、nまたはmが0の場合にはホモポリマーを示す。Eは  $CH_2-CH_2$  を表し、Pは  $CH-CH_3-CH_2$  を表す。)

これらの可塑剤は、セルロース混合エステルとの相溶性に優れているため、熱可塑化効果が顕著に表れるので好適である。そして、本発明においては、これらの可塑剤は、繊維化した後に水系処理により容易に除去させるために、水溶性を有することが必要である。ここで水溶性とは、20℃の温度の水に1質量%以上溶解する場合をいう。特に水溶性が高く、20℃の温度の水に5重量%以上溶解する性質であれば、水により容易に除去出来るため、本発明の効果を容易に得ることが出来る。

#### 【0022】

本発明で用いられる水溶性の可塑剤としては、具体的に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレンープロピレン)グリコールの他に、具体的なエチレンオキサイド付加物としては、ポリオキシエチレンジメチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルピタンモノオレエート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレン

モノオレート、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレート、ポリオキシエチレンジオレートなどが挙げられる。これらの中でも、ポリエチレングリコールとポリ（エチレンープロピレン）グリコールが特に好ましく用いられる。

#### 【0023】

本発明で用いられる水溶性可塑剤であるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ（エチレンープロピレン）グリコールあるいはエチレンオキサイド付加物の分子量は、その組成と分子量の組み合わせにより水溶性が異なるため、その性質として水溶性であれば特に限定されないが、200～1,000であることが好ましい。分子量をこの範囲とすることで、揮発が抑えられ、セルロース混合エステルとの相溶性も良好となる。水溶性可塑剤の分子量は、さらに好ましくは300～800である。

#### 【0024】

本発明において、セルロース混合エステル組成物中の水溶性可塑剤の配合量は5～20重量％である。水溶性可塑剤の配合量を20重量％以下とすることにより、熔融紡糸性が良好で紡糸断糸率が低下し、適切な繊度および強度の繊維が得られ、また、その後の水系処理による可塑剤除去時に、繊維内の空孔の発生がなく、均一な構造の繊維を得ることが可能となる。一方、水溶性可塑剤の配合量を5重量％以上とすることにより、熱流動性が良くなることで、紡糸温度を低くすることができ、組成物の熱分解が抑制されることから、得られるポリマーの色調が良好になる。

セルロース混合エステル組成物中のセルロース混合エステルの割合は、80～95重量％である。セルロース混合エステルの割合を95重量％以下とすることにより、熔融紡糸性が良好となり、また、80重量％以上とすることで、適切な強度の繊維を得ることが出来る。

#### 【0025】

本発明で用いられるセルロース混合エステル組成物は、必要に応じて要求される性能を損なわない範囲内で、熱劣化防止用、着色防止用の安定剤として、エポキシ化合物、弱有機酸、ホスファイト、およびオフォスファイト等を単独または2種類以上混合して添加されてなるものであってもよい。また、その他有機酸系の生分解促進剤、滑剤、帯電防止剤、染料、顔料、潤滑剤、および艶消剤等の添加剤を配合されてなるものであることは何らさしつかえない。

#### 【0026】

本発明で用いられるセルロース混合エステルと可塑剤の混合に際しては、公知の共溶媒を用いるキャスト法を用いても良いし、エクストルーダー、ニーダー、ロールミルおよびバンバリーミキサー等の通常使用されている公知の混合機を特に制限無く用いても良い。なお、混合を容易にするために、粉碎機により予めセルロース混合エステルの粒子を50メッシュ以上に細かく粉碎しておいても良い。また、セルロース混合エステル合成時に可塑剤を添加し、セルロース混合エステルの製造と同時に可塑剤を含むセルロース混合エステルを得ても良い。

#### 【0027】

また、セルロース混合エステルと可塑剤の混合物は、気泡の混入をできるだけ少なくするために、熔融紡糸機に供給する前にエクストルーダーを用いてペレット化しておくか、エクストルーダーが配管によって熔融紡糸機と結合されていることが望ましい。また、ペレット化したセルロース混合エステル混合物は、熔融紡糸に先立ち、熔融時の加水分解や気泡の発生を防止するために、含水率を0.1重量％以下に乾燥することが好ましい。

#### 【0028】

本発明で用いられるセルロース混合エステルと水溶性可塑剤の混合物は、熱流動性が良好であるため、熔融紡糸法によって繊維化し、セルロース混合エステル繊維を得ることが出来る。

#### 【0029】

本発明で用いられる熔融紡糸法は、前記したセルロース混合エステル組成物を公知の熔融紡糸機において、加熱熔融した後に口金から押出し、紡糸し、必要に応じて延伸し巻取



るものである。この際の紡糸温度は $200^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $200^{\circ}\text{C}\sim 270^{\circ}\text{C}$ である。紡糸温度を $200^{\circ}\text{C}$ 以上とすることにより、熔融粘度が低くなりより熔融紡糸性が向上する。また、紡糸温度を $270^{\circ}\text{C}$ 以下にすることにより、セルロース混合エステル組成物の熱分解が抑制される。

#### 【0030】

本発明において、セルロース混合エステルと水溶性可塑剤からなる繊維の紡出後の強度は、 $0.6\sim 2\text{ cN/dtex}$ であることが好ましい。強度を $0.6\text{ cN/dtex}$ 以上とすることで、製織や製編時など高次加工工程の通過性が良好であり、また可塑剤除去後の強度もさらに向上する。また、強度が $2\text{ cN/dtex}$ 以下であれば伸度が低下せず、毛羽立ちを抑えられ糸切れが少ない。良好な高次加工通過性において、強度は $0.7\text{ cN/dtex}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $1.0\text{ cN/dtex}$ 以上である。

#### 【0031】

本発明の熱可塑性セルロース混合エステルからなる繊維の伸度は、 $2\sim 50\%$ であることが好ましい。伸度を $2\%$ 以上とすることにより、製織や製編時など高次加工工程において糸切れが多発することがない。また、伸度が $50\%$ 以下では低い応力であれば変形することがなく、製織時の緯ひけなどにより最終製品の染色欠点を生じることがない。良好な伸度は、 $5\sim 45\%$ であり、最も好ましい伸度は $10\sim 40\%$ である。

#### 【0032】

本発明のセルロース混合エステル繊維は、平均繊維直径が $5\sim 50\mu\text{m}$ であることを特徴としている。本発明において平均繊維直径は、20本以上の繊維を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、測定した直径の平均値により得られる。平均直径が $5\mu\text{m}$ 以上であれば、糸物性が良好で製織製編工程が容易であり、また、 $50\mu\text{m}$ 以下であれば、衣料用として風合いがよく、また、柔軟な繊維構造物が得られるため、その他産業資材用途としても好ましく用いられる。

#### 【0033】

本発明においては、熱可塑性セルロース混合エステル繊維は、紡出後、水系処理により可塑剤を除去することを特徴とする。本発明において水系処理とは、繊維を水系処理液中に浸漬することを意味し、その方法は特に限定されないが、紡出後の繊維を連続で水浴中に走行させても良いし、チーズに成形してバッチ式のチーズ染色機で処理してもよい。また、整経した後、あるいは布帛化した後に同様に連続またはバッチ式のビーム処理、または液流染色機などによるバッチ式の処理を行うことも出来る。

#### 【0034】

水系処理の条件は、溶媒が水であれば特に限定されるものではなく、水のみでも良いし、油剤やサイジング糊剤等を落とすための添加剤、例えば、ソーダ灰や精練剤を添加しても良い。

#### 【0035】

この場合、可塑剤を含有したセルロース混合エステル繊維は、精練剤を吸尽しやすいため、好ましくは、初めに精練剤を含有しない水系処理を行って可塑剤を除去した後に、改めて、精練剤を含む水系処理液で処理し油剤や糊剤を除去することが望ましい。

#### 【0036】

また、水系処理の処理温度は $15^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ が好ましく、さらに望ましくは $20^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ である。処理温度が $20^{\circ}\text{C}$ 以上であれば、可塑剤の除去が短時間で行うことが出来、また、 $70^{\circ}\text{C}$ 以下であれば、繊維の光沢が失われない。

#### 【0037】

可塑剤は一回の処理で全て除去しても良いし、多段階に分けて、例えば、糸加工の段階で含有量の一部を除去し、さらに精練染色工程で残りの可塑剤を除去するという方法でも良い。

#### 【0038】

可塑剤を除去する処理時間は、処理装置の方式や、糸、チーズあるいは織物という繊維

構造物の形態によって異なり、装置の能力や作業性、コスト面から適宜決定することが出来る。処理時間は0.2秒という短時間から、1時間程度まで任意に実施出来るが、本発明のセルロース混合エステル繊維は、平均直径5～50 $\mu$ mであるため、表面積が広く、可塑剤の除去が非常に速やかであるという特徴を有する。したがって、繊維に含有される可塑剤は、どのような処理方式を用いても、通常5分以内に含有する量の70%以上は除去される。

#### 【0039】

本発明の可塑剤が除去されたセルロース混合エステル繊維は、ガラス転移点 $T_g$ が160℃以上あることが重要である。 $T_g$ が160℃以上であれば、セルロース混合エステル繊維は、通常高次加工工程におけるヒートセットが可能となり、また、アイロンによるテカリや融着がなく衣料に展開出来る耐熱性を有する事が可能となる。

#### 【0040】

本発明による水系処理によって可塑剤が除去されたセルロース混合エステル繊維は、可塑剤除去を行う前に比べて、ガラス転移点 $T_g$ が高くなるという特徴を有する。可塑剤除去によるガラス転移点 $T_g$ の上昇は、60℃以上あることが望ましい。ガラス転移点 $T_g$ が60℃以上上昇すれば、可塑剤除去前は溶融紡糸が可能であり、また、可塑剤除去後は明らかに耐熱性が向上して、アイロンによるテカリや融着を抑えることが出来る。

#### 【0041】

また、本発明において可塑剤を除去した後のセルロース混合エステル繊維は、実質的に空孔を生じていないことを特徴とする。本発明において空孔とは、繊維内部に長径が0.01～2 $\mu$ mの空洞がある状態を意味する。本発明では、繊維を透過型電子顕微鏡で観察した際に、このような空孔が、繊維内部に5個以上存在しない場合、繊維内部が実質的に均一で空孔がない状態であると言う。濾過用中空糸のように可塑剤を除去することによって非常に多数の空孔を生じる場合は、濾過用途としては優れているものの、その空孔の大きさや数量によっては強度が低下したり摩擦に弱い性質になるが、本発明においては空孔を生じないため、可塑剤除去によりかえって強度は向上するのである。

#### 【0042】

本発明においては、可塑剤を除去することにより、得られたセルロース混合エステル繊維は、乾燥強度が0.2cN/dtex以上向上するという特徴を有する。上述のように空孔を生じないことと、本発明においては、可塑剤を除去することで実質的に可塑剤を含有しないためポリマー自身の密度が高くなることが原因である。

#### 【0043】

本発明において、セルロース混合エステル繊維の乾燥強度は、1.0～4cN/dtexである。乾燥強度が1.0cN/dtex以上であれば、織機や編機によって織編物に成形する際に糸切れが少なくなつて工程通過性がよくなる。また、通常バイオマス材料としてのセルロースを出発原料として得られるセルロース混合エステル繊維の乾燥強度は、4cN/dtex以下である。

#### 【0044】

本発明においては、可塑剤は水系処理により速やかに除去出来るという特徴を有する。繊維径が小さいことにより表面積が広いこと、繊維に含有される可塑剤は、水系処理により5分以内に含有量の70%以上除去され、実質的に可塑剤を含有しないセルロース混合エステル繊維が得られる。

#### 【0045】

水系処理により可塑剤を除去する際には、繊維が緊張状態にあると、より強度が向上する。例えば、糸加工における液浴延伸やチーズ巻きにおいては、繊維に一定の張力をかけることが可能である。また、製織や製編によっても、繊維は互いの拘束により弱い張力が掛けられた状態となる。このような緊張状態で可塑剤を除去すると、繊維の強度はさらに向上する。張力は望ましくは0.05cN/dtex以上であれば、強度がより向上し、また、 $A \times 0.7$  cN/dtex（ただしA＝可塑剤除去前の繊維の乾燥強度）以下であれば、繊維が破断せずに処理することが可能である。

#### 【0046】

より好ましくは、繊維を織物または編物に製編織した後に、水系処理工程を通過させれば、扱いが容易でコストアップも少なく、繊維を適切な弱い緊張下で処理することが出来る。

#### 【0047】

本発明のセルロース混合エステル繊維を織物または編物に製編織する方法は、特に限定されず、シャトル、レピア、エアジェットルームおよびウオータージェットルームなどの織機や、横編機、丸編機およびたて編機などの編機を目的に合わせて任意に用いることが出来る。

#### 【0048】

本発明のセルロース混合エステル繊維は、可塑剤除去後、常法によって、染色や仕上げ加工等を行うことが可能である。

#### 【0049】

本発明で得られる熱可塑性セルロース混合エステル繊維は、柔軟な布帛を得ることが出来、また強度に優れることから、通常の布帛の高次加工に用いられる一般的な液流染色機、ウインス、ジッガーおよびビーム染色機などを適用出来る。また、可塑剤除去によって耐熱性が向上するために、精練後の中間セットや仕上げセットも可能であることから、衣料用素材としての風合いや品位を得ることが容易であるという特徴を有する。

#### 【実施例】

#### 【0050】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、セルロース混合エステルの置換度、溶融粘度、強伸度および熱変形性は以下の方法で評価した。

#### 【0051】

##### (1) セルロース混合エステルの置換度

乾燥したセルロース混合エステル 0.9 g を秤量し、アセトン 35 ml とジメチルスルホキシド 15 ml を加え溶解した後、さらにアセトン 50 ml を加えた。攪拌しながら 0.5 N-水酸化ナトリウム水溶液 30 ml を加え、2 時間ケン化した。熱水 50 ml を加え、フラスコ側面を洗浄した後、フェノールフタレインを指示薬として 0.5 N-硫酸で滴定した。別に試料と同じ方法で空試験を行った。滴定が終了した溶液の上澄み液を 100 倍に希釈し、イオンクロマトグラフを用いて、有機酸の組成を測定した。測定結果とイオンクロマトグラフによる酸組成分析結果から、下記式により置換度を計算した。

#### 【0052】

$$TA = (B - A) \times F / (1000 \times W)$$

$$DS_{ace} = (162.14 \times TA) /$$

$$[1 - (Mw_{ace} - (16.00 + 1.01)) \times TA] + [1 - (Mw_{acy} - (16.00 + 1.01)) \times TA] \times (Acy / Ace)$$

$$DS_{acy} = DS_{ace} (Acy / Ace)$$

TA：全有機酸量 (ml)

A：試料滴定量 (ml)

B：空試験滴定量 (ml)

F：硫酸の力価

W：試料重量 (g)

DS<sub>ace</sub>：アセチル基の置換度

DS<sub>acy</sub>：プロピオニル基またはブチリル基の置換度

Mw<sub>ace</sub>：酢酸の分子量

Mw<sub>acy</sub>：プロピオン酸または酪酸の分子量

Acy/Ace：酢酸 (Ac) とプロピオン酸 (Pr) または酪酸 (Bt) とのモル比

162.14：セルロースの繰り返し単位の分子量

16.00：酸素の原子量

1. 01: 水素の原子量。

【0053】

(2) 乾燥強度

オリエンテック社製テンシロンUCT-100型を用い、試料長20cm、引張速度20mm/minの条件で引張試験を行って、最大荷重を示した点の応力を繊維の乾燥強度(cN/dtex)とした。

【0054】

(3) 重量減少率

60℃の温度の熱風乾燥機により、試料を3時間乾燥させた後秤量し、処理前後の重量減少量を処理前の重量に対して、百分率で示した。

【0055】

(4) 耐熱性

織編物をポリイミドシート(“カプトン”(登録商標)東レデュボン製)に挟み、昇温した加熱プレス機で15秒間熱プレスを行い、織編物の変形状態を観察した。

【0056】

(5) 風合い

得られた繊維構造物の風合いを官能検査によって評価した。衣料用として十分に柔らかく感じるものを3、やや硬いと感じるものを2、衣料として用いるには硬く感じるものを1とした。なお、3は好ましく、2は許容できる範囲であるが、1は問題がある。

【0057】

(6) 平均繊維直径

得られた繊維を走査型電子顕微鏡で観察し、20本の繊維の直径を計測して平均繊維直径を得た。

【0058】

(7) 空孔の有無

得られた繊維をエポキシ樹脂にて包埋固定後、クライオミクロトームにより超薄切片を作成して、透過型電子顕微鏡で観察し、繊維内部において長径が0.01~2μmの空洞の有無を確認した。5個以上の空孔がある場合を空孔ありとした。

【0059】

(実施例1)

セルロース(日本製紙(株)溶解パルプ、α-セルロース92wt%)100重量部に、酢酸240重量部とプロピオン酸67重量部を加え、50℃の温度で30分間混合した。得られた混合物を室温まで冷却した後、氷浴中で冷却した無水酢酸172重量部と無水プロピオン酸168重量部をエステル化剤として、硫酸4重量部をエステル化触媒として加えて、150分間攪拌を行い、エステル化反応を行った。エステル化反応において、40℃の温度を越えるときは、水浴で冷却した。反応後、反応停止剤として酢酸100重量部と水33重量部の混合溶液を20分間かけて添加して、過剰の無水物を加水分解した。その後、酢酸333重量部と水100重量部を加えて、80℃の温度で1時間加熱攪拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム6重量部を含む水溶液を加えて、析出したセルロースエステルを濾別し、続いて水で洗浄した後、60℃の温度で4時間乾燥した。得られたセルロース混合エステルの置換度は2.4(アセチル基1.9、プロピオニル基0.5)、重量平均分子量は12.0万であった。このセルロース混合エステル85重量%と平均分子量が800であるポリエチレングリコール15重量%を二軸エクストルーダーを用いて220℃の温度で混練し、5mm程度にカッティングしてセルロース脂肪酸エステル組成物ペレットを得た。

【0060】

このペレットを80℃の温度で8時間の真空乾燥を行い、メルター温度250℃の温度にて熔融させ、紡糸温度255℃の温度とした熔融紡糸パックへ導入して、吐出量15.0g/分の条件で、0.25mmφ-0.50mmLの口金孔を24ホール有した口金から紡出した。この紡出糸条を口金下に設置した加熱筒(長さ100mm)内部を通過させ

(口金下温度 240℃)、風速 0.3 m/秒のチムニー風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、1,500 m/分で回転する第1ゴデットローラーにて引き取り、第1ゴデットローラーと同じ速度で回転する第2ゴデットローラーを介して、巻き取り張力が 0.1 cN/dtex となる速度で回転するワインダーにて巻き取った。得られた繊維(100 デシテックスー24 フィラメント；単繊維繊維度 4.2 デシテックス)の強度は 1.40 cN/dtex であった。

#### 【0061】

得られた繊維を、糸張力 15 cN でチーズに巻き取り、チーズ染色機を用いて 40℃の温度で水洗し、可塑剤を除去した。可塑剤除去後は 60℃の温度で乾燥させた。乾燥前後の重量減少率は 14.5% であった。添加した可塑剤の除去率は、98.6% である。また平均繊維直径を測定したところ、22 μm であった。乾燥強度は 1.6 cN/dtex と、可塑剤除去前に比べ向上していた。また、可塑剤除去後の Tg を測定したところ、185℃ であった。この繊維を用いて 24 ゲージの緯編機によりインターロック編地を作成した。この可塑剤の除去された繊維による編物について、耐熱性を調べた結果を表 1 に示す。編物は 170℃ の温度でも熱融着せず、十分に柔軟性を保っていた。

#### 【0062】

##### (比較例 1)

実施例 1 で作成した繊維について、可塑剤を除去しないままの状態にてインターロック編地を作成したものを比較例 1 とし、同様にして耐熱性を調べた。結果を表 1 に示す。この編物は、110℃ の温度の処理により融着が発生し、一部変形してフィルム化していた。実施例 1 と比較例 1 の繊維について、糸物性と Tg を測定した結果を表 1 に示す。可塑剤除去により、実施例 1 の繊維の乾燥強度は 0.3 cN/dtex 向上し、ガラス転移点 Tg も 70℃ 向上していた。また、実施例 1 と比較例 1 の繊維について、繊維断面を SEM 観察した。実施例 1 と比較例 1 はともに丸断面で、繊維内部に空孔は認められなかった。結果を表 1 に示す。

#### 【0063】

##### (実施例 2)

セルロース混合エステルとして、プロピオン酸の代わりに酪酸を用いて作成したセルロースアセテートブチレート 90 重量% と可塑剤としてポリオキシエチレンジステアレート 10 重量% を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、ペレットを作成した。得られたペレットを実施例 1 と同様にして紡糸したところ、紡出糸の細化変形性は良好であり、口金には汚れは付着しなかった。また、紡出糸からの発煙は認められず、紡糸糸切れは認められなかった。本組成物の製糸性は非常に良好であった。得られた繊維は、強度が 1.2 cN/dtex、伸度が 26% であり、機械的特性に優れていた。結果を表 1 に示す。

#### 【0064】

得られた繊維を用いて平織物の生機を作成し、液流染色機により 60℃ の水洗で可塑剤を除去し、さらに、ソーダ灰と精練剤を添加して、サイジング糊剤を除去した。精練後の乾燥強度は 1.6 cN/dtex であり、0.4 cN/dtex 向上していた。また、可塑剤溶出前後の Tg を測定したところ、溶出前は 113℃ に対し、溶出後は 190℃ と高くなっていた。この精練済み平織物を、150℃ の温度で中間セットし、さらに液流染色機を用いて下記処方にて PH5 において、常法により 98℃ の温度で 60 分間染色した。

#### 【0065】

Cibacett Black EL-FGL 7% owf (チバスペシャリティケミカルズ株式会社 製)

染色後は、下記条件で RC 洗浄を行った。

ソーダ灰 1 g/l

ハイドロサルファイト 2 g/l

ソフタノール EP12030 (日本触媒株式会社 製) 0.2 g/l

この染色布は、光沢があり軽く、衣料用裏地素材として最適な風合いであった。10 人の被験者による官能検査結果を平均した結果、評価は 3 で、好ましい風合いであった。

#### 【0066】

##### （実施例3）

セルロース混合エステルとして、実施例1と同じセルロースアセテートプロピオネート82重量%と、可塑剤としてポリエチレングリコール（分子量600）18重量%を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ペレットを作成した。得られたペレットを実施例1と同様にして紡糸したところ、紡出糸の細化変形性は良好であり、口金には汚れは付着しなかった。また、紡出糸からの発煙は若干認められたが、紡糸糸切れは認められなかった。本組成物の製糸性は良好であった。得られた繊維は、乾燥強度が $1.3 \text{ cN/dtex}$ 、伸度が28%であり、機械的特性に優れていた。

#### 【0067】

この繊維で筒編みを作成したものを、60℃の温度の水に浸漬し、所定時間攪拌後、引き上げて、水処理前後の重量の変化を調べた結果を図1に示す。可塑剤は、3分以内に含有量の80%以上が除去されていた。また、平均繊維直径は $30 \mu\text{m}$ であった。乾燥強度は $1.5 \text{ cN/dtex}$ と可塑剤除去前に比べ向上していた。さらに、可塑剤除去前後のTgを測定したところ、除去前が100℃に対し、除去後のTgは170℃であり、70℃高くなっていた。結果を表1に示す。

#### 【0068】

##### （実施例4）

実施例3で作成したものと筒編みを、非イオン系界面活性剤ソフタノールEP12030を $0.5 \text{ g/l}$ 含有する60℃の温度の水処理液に投入し、30分攪拌後の重量の変化を調べた。実施例3で30分処理したサンプルの重量減少率が17.6%であるのに対し、実施例4のサンプルは14.2%で、重量減少が少ないことから、界面活性剤の吸着が認められた。しかしながら、耐熱性と強度は、実施例3と変わらなかった。結果を表1に示す。

#### 【0069】

##### （比較例2）

実施例3と同じセルロースアセテートプロピオネート70重量%に対し可塑剤としてポリエチレングリコール（分子量800）を30重量%を配合したこと以外は、実施例1と同様にして、ペレットを作成し、熔融紡糸により繊維を得た。得られた繊維は、強度が $0.6 \text{ cN/dtex}$ 、伸度が35%であり、強度不足から筒編みが不可能であった。この繊維をかせにして、60℃の温度の温水に浸漬し、ゆっくり攪拌しながら30分間可塑剤を除去した後、引き上げて、重量変化を調べたところ、28.2重量%減量していた。可塑剤の除去率は、94%であった。また、平均繊維直径は $15 \mu\text{m}$ であった。可塑剤除去後の乾燥強度は $0.8 \text{ cN/dtex}$ と向上していたが、低いものであった。可塑剤溶出前後のTgを測定したところ、除去前は90℃であるのに対し、除去後は185℃で、95℃向上していた。得られた繊維の断面をSEMで観察したところ、断面には空孔が発生していた。結果を表1に示す。

#### 【0070】

##### （比較例3）

置換度2.5のセルロースジアセテート70重量%に対し可塑剤としてポリエチレングリコール（分子量600）を30重量%配合したものをペレット化し、実施例1と同様にして熔融紡糸を行った。しかしながら、熔融粘度が高すぎて流動性が悪く紡出糸の細化が起らず、引き取ることができなかった。そこで、紡糸ドラフトを下げ、単繊維繊度30dtexの繊維を作成した。乾燥強度は $0.3 \text{ cN/dtex}$ であった。この繊維を用いて、編物を作成しようとしたが、単糸が太すぎるため屈曲部で糸切れが多発し、編物を構成することは困難であった。この繊維をかせ取りし、70℃の温度の温水に2時間浸漬して、可塑剤の除去を行った。処理前後の重量減少率は25.8%であった可塑剤の除去率は、86%であった。平均繊維直径は $57 \mu\text{m}$ であった。得られた繊維をSEM観察したところ、繊維内部に多数の空孔が確認された。また、可塑剤除去後の乾燥強度は、 $0.4 \text{ cN/dtex}$ と低く、摩擦に弱いため容易にフィブリル化する状態であった。結果を表

表 1

	ポリマー	可塑剤	添加量	可塑剤除去方法	可塑剤除去後の強度	耐熱性	T g	繊維断面	その他
実施例 1	C A P	ポリフェニルグリコール 800	1 5 %	チーズ巻きの糸から除去	1 . 6 cN/dtex	> 1 7 0 ℃	1 8 5 ℃	空孔なし	
比較例 1	同上	同上	同上	除去せず	可塑剤除去せず	< 1 1 0 ℃	1 1 5 ℃	空孔なし	
比較例 2	C A P	ポリフェニルグリコール 800	3 0 %	かせ状態の糸から除去	0 . 7 cN/dtex	> 1 7 0 ℃	1 9 0 ℃	空孔あり	筒編み困難
比較例 3	C D A	ポリフェニルグリコール 600	3 0 %	かせ状態の糸から除去	0 . 4 cN/dtex	> 1 8 0 ℃	1 9 8 ℃	空孔あり	細織度困難
実施例 2	C A B	ポリフェニルグリコール 600	1 0 %	布から液流染色機で除去	1 . 6 cN/dtex	> 1 7 0 ℃	1 9 0 ℃	空孔なし	風合い良好
実施例 3	C A P	ポリフェニルグリコール 600	1 8 %	筒編みの糸から除去	1 . 5 cN/dtex	> 1 6 0 ℃	1 7 0 ℃	空孔なし	
実施例 4	同上	同上	同上	界面活性剤水溶液で除去	同上	> 1 6 0 ℃	1 7 0 ℃	空孔なし	

C A P : セルロースアセテートプロピオネート  
C A B : セルロースアセテートブチレート  
C D A : セルロースジアセテート

本発明により、バイオマス系材料であるセルロースを原料とするセルロース混合エステルを主成分とする耐熱性を有する繊維が得られる。本発明で得られたセルロース混合エステル繊維は、光沢と鮮明性を活かしたファッション衣料分野や生分解性を活かした分野に好適に用いることができる。

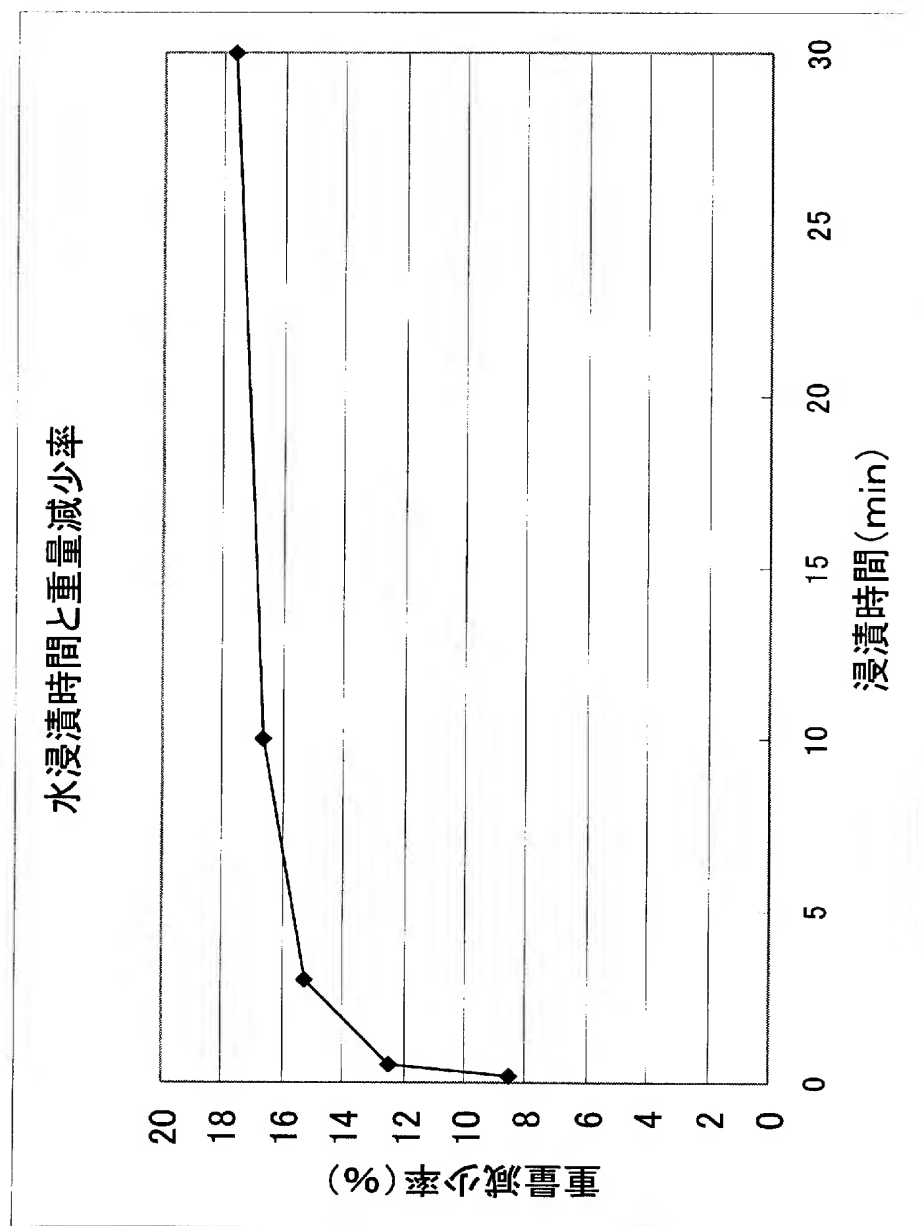
【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】 図1は、本発明の実施例3で得られた編物について、水処理前後の重量の変化を調べた結果を示すグラフである。



図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

バイオマス系材料であるセルロース混合エステルを主成分とする耐熱性の良好な熱可塑性セルロース系繊維を提供すること。

【解決手段】

セルロース混合エステル 80～95 重量%と、水溶性可塑剤として特定のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ（エチレンープロピレン）グリコール、エチレンオキサイド付加物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を 5～20 重量%含んでなる繊維から、水系処理により上記の水溶性可塑剤を除去することにより、繊維の耐熱性および強度を向上させる。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 3 1 5 9

20021025

住所変更

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

東レ株式会社